Leitfähigkeitsmessungen in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Hermann Gloy

aus Silzen.

1927
Howaldtsche Buchdruckerei
KIEL

Leitfähigkeitsmessungen in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Hermann Gloy

aus Silzen.

1927
Howaldtsche Buchdruckerei
KIEL

Referent: **Prof. Dr. Walden.**

Meinen lieben Eltern!

Noch vor ungefähr 25 Jahren galten die Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe als „Isolatoren", d. h. Nichtionisatoren, denn die Leitfähigkeitsmessungen in ihnen fielen negativ aus. Erst nachdem *P. Walden*[1]) vor ca. 15 Jahren seine systematischen Untersuchungen in diesen Solventien mit Hilfe der tetraalkylierten Ammoniumsalze durchführte, mußte die alte Ansicht der „Isolatoren" fallen gelassen werden, denn diese binären Elektrolyte gaben in allen Lösungsmitteln gut meßbare Leitfähigkeiten. Es handelt sich hier um Lösungsmittel mit den kleinsten Dielektrizitätskonsten (D. K.). Ebenfalls wurden in diesen Medien von verschiedenen Forschern Fällungsreaktionen vorgenommen, die momentan wie Jonenreaktion verliefen. Darum kann man heute wohl nicht mehr daran zweifeln, daß den Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten eine dissoziierende Kraft zukommt.

Bisher liegen nur einige orientierende Messungen vor und zwar in ziemlich hohen Konzentrationsgebieten. Einerseits liegt dies daran, daß nur wenig typische Elektrolyte in diesen Medien löslich sind, und andererseits sind die zu messenden Widerstände so groß, daß das Messen größerer Verdünnungen mit Hilfe der üblichen *Kohlrausch*'schen Methode (Induktorium) auf unüberwindliche Schwierigkeiten stieß. Nachdem nun dieses letzte Hindernis durch die von *H. Uhlich*[2]) beschriebene Anordnung, mit der man noch sehr gut Widerstände von einigen Millionen Ohm messen kann, überwunden ist, kann man daran gehen, zu untersuchen, ob auch in diesen Lösungsmitteln, die in den anderen nichtwässrigen Solventien gefundenen Gesetzmässigkeiten, ihre Gültigkeit haben. Hierin besteht der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Die bei dieser Arbeit benutzte Leitfähigkeitsapparatur wurde von Herrn Dr. *C. Brockmann* nach der von *H. Uhlich*[2]) beschriebenen Anordnung zusammengestellt und mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Da nichts Wesentliches an der Apparatur geändert wurde, sei hier auf die nähere Beschreibung verzichtet.

---

[1]) *P. Walden.* Elektrochemie nichtw. Lösungen.

[2]) Zeitschrift für phys. Chemie 115, 377 (1925).

Anm.: Ergänzungsmessungen werden in der Zeitschrift für phys. Chemie veröffentlicht.

An Widerständen standen ein Rheostat zu 11000 Ohm, ein zweiter zu 110000 Ohm und später noch ein dritter zu 160000 Ohm zur Verfügung. Die beiden ersten stammten von der Firma *Ruhstrat* und der dritte von der Firma *Hartmann & Braun*. Sie wurden mit Normalwiderständen verglichen und ihre Fehler berücksichtigt. Der Widerstandssatz von 160000 Ohm zeigte geringe Kapazität, doch konnte diese durch Einschalten eines Kondensators leicht unschädlich gemacht werden.

Als Leitfähigkeitsgefäß wurde das von *P. Walden, Uhlich* und *Laun*[1]) beschriebene benutzt, da es eine sehr kleine Kapazität besitzt. Sie wurde mit Hilfe einer $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{200}$ KCl Lösung nochmals bestimmt und ergab den Wert 0.0805. Während der Messungen wurde sie öfter nachkontrolliert, es wurden keine Veränderungen festgestellt. Die bei *P. Walden, Uhlich* und *Laun*[1]) beschriebene Löslichkeit des Glases konnte nicht mehr wahrgenommen werden. Selbst nach 24 Stunden war keine Veränderung der Leitfähigkeit festzustellen. Der größte Teil der Messungen erfolgte bei 25° und wurde in einem Thermostaten mit Thermoregulator und selbsttätigem Rührwerk ausgeführt. Das geeichtete Thermometer war in 1/10 Grade eingeteilt und ließ somit Unterschiede von 0,01 Grad noch gut erkennen. Für die Messungen bei 72° wurde ein Temperaturbad benutzt, das aus zwei ineinanderstehenden großen, mit Wasser gefüllten Bechergläsern bestand. Um die Verdampfung des Wassers zu verhindern, wurde die Oberfläche mit flüssigem Paraffin bedeckt.

An Lösungsmitteln wurden folgende untersucht: Benzol, Toluol, Pentachloräthan, Trichloräthylen, Dichloräthylen und Tetrachloräthan. Die Dielektrizitätskonstanten liegen zwischen 2,26 und 8,15.

Benzol. Siedep. 80,4°. D.K. 2.26.

Reines „Benzol für Molekulargewichtsbestimmungen" von *„Kahlbaum"* wurde mit Natrium entwässert und mittels einer durch Glasschliff zusammengefügten Apparatur destilliert, um Verunreinigungen durch Auslaugen des Korkes zu vermeiden. Auch das Aufbewahrungsgefäß war durch Glasschliff mit der Apparatur verbunden. Durch ein in den Schliff eingesetztes Glasrohr konnte die Luft entweichen. Es wurde mit einem Chlorcalcium-Natronkalkrohr verschlossen, sodaß von außen keine Feuchtigkeit eindringen konnte. Für die Messungen wurde nur die mittlere Fraktion genommen. Sie zeigte keine meßbare Eigenleitfähigkeit und wurde beim Berechnen der λv-Werte unberücksichtigt gelassen.

Toluol. Siedep. 111°. D.K. 2.31.

Dieses Lösungsmittel war ebenfalls ein reines *Kahlbaum*'sches

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie 114, 278 (1925).

Produkt und wurde genau so behandelt wie Benzol. Die Eigenleitfähigkeit war ebenfalls unmeßbar klein und wurde unberücksichtigt gelassen.

Trichloräthylen CH. Cl: CCl_2 Siedep. 87° D.K. 3,42[1])
Dieses Solvens stammte von der Firma *Dr. Wacker,* München und war ein technisches Produkt. Es wurde zunächst mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und dann mehrere Male destilliert. Der genau bei 87° übergehende Anteil wurde besonders aufgefangen und nochmals längere Zeit mit geglühter Pottasche getrocknet. Für die Messungen fand nur die mittlere Fraktion Verwendung. Die Eigenleitfähigkeit war nicht meßbar.

Pentachloräthan CCl_3. CH Cl_2 Siedep. 159° D.K. 3,76[1])
Die Reinigung war die gleiche wie beim Trichloräthylen. Es zeigte keine meßbare Eigenleitfähigkeit.

Dichloräthylen CH. Cl: CH Cl Siedep. 59—61° D.K. ∽ 7,5[1])
Bei diesem Lösungsmittel handelt es sich ebenfalls um ein technisches Produkt und zwar um ein Gemisch der cis- und trans-Form. Mit Hilfe eines Birektifikators gelang es nicht die beiden Formen einwandfrei zu trennen. Um nun ein Lösungsmittel von möglichst hoher D.K. zu bekommen, wurde die zwischen 59 und 61° übergehende Fraktion für die Messungen verwendet. Durch öfteres langsames Destillieren wurde ein Produkt gewonnen, das auch nach dem Abdestillieren vom gelösten Salz den Siedepunkt nicht mehr änderte. Es ist also die Gewähr vorhanden, daß alle exakten Messungen mit einem Lösungsmittel mit gleichen physikalischen Konstanten ausgeführt sind. Die orientierenden Messungen wurden mit einem Solvens vom Siedepunkt 58—59° ausgeführt. Nach dem Abdestillieren vom gelösten Salz trat eine Erhöhung des Siedepunktes ein und infolgedessen konnte diese Fraktion für die exakten Messungen keine Verwendung finden, da die Größe der D.K. des Solvens wegen des großen Unterschiedes der beiden Formen (cis-Form D.K. = 3,67; trans-Form D.K. = 7,55) sehr vom Siedepunkte abhängig ist. Das Dichloräthylen wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und wie oben behandelt. Die Eigenleitfähigkeit betrug $\varkappa$ 8,5. 10^{-9} Ohm[1]).

Siedep. 145,6 Tetrachloräthan CH Cl_2. CH Cl_2 D.K. 8,15.
Dieses von *Kahlbaum* bezogene auch Acetylentetrachlorid genannte Solvens wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und destilliert. Hierbei trat jedoch leichte HCl-Abspaltung ein. Zur Beseitigung dieses Uebels wurde mit wässriger K_2CO_3 Lösung geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und wieder getrocknet. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, worauf die HCl-Abspaltung

[1]) *P. Walden* und *Werner,* Zeitschrift für phys. Chemie 111, 465—471

unterblieb und das Lösungsmittel konstant bei 145,6° überdestillierte. Die Eigenleitfähigkeit war nicht meßbar und konnte infolgedessen unberücksichtigt werden.

Da die gemessenen Salze zum Teil erstmalig hergestellt wurden, so soll hier auf die Darstellung etwas näher eingegangen werden. Das Silberperchlorat Ag ClO_4 wurde nach den Angaben von *Serullas*[1]) aus Silberoxyd und 40%-iger Überchlorsäure hergestellt. Beim Eindampfen der Lösung wurde ebenfalls eine Abscheidung von Ag_2O wahrgenommen. Dieses wurde immer wieder abfiltriert und die eingedampfte Lösung im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Alle Operationen wurden an einem vor Licht geschütztem Orte vorgenommen. Durch maßanalytische Bestimmung des Silbergehaltes der so getrockneten Substanz wurde ein zu kleiner Silberwert gefunden. Dieser Ag-Wert stimmte aber für Ag ClO_4. H_2O, wie folgende Analyse zeigt.

Tabelle I.

Bestimmung des Ag-Gehaltes in Ag ClO_4. H_2O.

angew. Substanz	gef. Menge Ag	ber. Menge Ag
0,2971 g	0,1422 g	0,1425 g
0,3276 g	0,1568 g	0,1563 g

Um nun festzustellen, ob das Kristallwasser fest oder lose gebunden ist, wurde die Substanz zunächst bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Nach einer Trockendauer von einer Stunde zeigte sich jedoch kaum eine Abnahme des Gewichts wie aus untenstehender Tabelle II zu ersehen ist. Nach weiterem einstündigen Erwärmen bei 125° trat schon eine größere Gewichtsabnahme ein, aber erst bei 150° blieb der Wert konstant und der Gewichtsverlust entsprach einem Mol H_2O.

Tabelle II.

Temperatur	Gewichtsabnahme der Substanz	Gewicht vor dem Erwärmen
100°	17,7259 g	
125°	17,6944 „	
130°	17,6800 „	
150°	17,6785 „	
150°	17,6785 „	17,7297 g

gesamter Gewichtsverlust = 0,0512 g

Für Mol. H_2O auf angew. Substanz ber. Verlust 0,0521 g

[1]) Ann. Chem. Phys. [2.] 69.

Die Trockendauer für die einzelnen Temperaturen betrug jeweils eine Stunde. Diese wurde gewählt, weil erfahrungsgemäß bei den gravimetrischen Analysen Goochtiegel und dergl. nach dieser Zeitdauer immer konstant waren. Die Analyse der so getrockneten Substanz ergab einen Silberwert von 51,93 % Ag bei einem Sollwert von 52,03 % Ag. Bei den später folgenden Leitfähigkeitsmessungen wurden das Ag ClO_4 zunächst bei 150° getrocknet und die Reinheit durch Titration geprüft.

In Benzol ist das Ag ClO_4 bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur sehr zu und beträgt bei 72° ungefähr 20 g in 100 ccm. Beim Abkühlen kristallisiert das Ag ClO_4 in sehr gut ausgebildeten Kristallen. Auch hier fiel der ermittelte Ag-Wert zu niedrig aus und es lag die Vermutung nahe, daß die Ag ClO_4-kristalle Kristallbenzol enthielten. Diese Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Befeuchtet man die Kristalle mit wenig Wasser, so kann man deutlich Benzoltröpfchen erkennen. Bevor die Kristalle analysiert wurden, wurden sie im Vakuumexsikkator getrocknet. Tabelle III und IV geben die Analysenresultate vor und nach dem Erhitzen wieder.

Tabelle III.

Analyse des Ag ClO_4. C_6H_6 vor dem Erwärmen.

Angew. Substanz	gef. Menge Ag	ber. Menge Ag
0,2531 g	0,0958	0,0957
0,2479	0,0940	0,0937

Tabelle IV.

Analyse derselben Substanz nach Erwärmen bis zur Gewichtskonstanz.

Angewandte Substanz	gef. Menge Ag	ber. Menge Ag
0,3087 g	0,1604 g	0,1606 g
0,2764 g	0,1439 g	0,1438 g

Der Gewichtsverlust beim Erwärmen entsprach ebenfalls dem auf die angewandte Substanz umgerechneten Wert für 1 Mol Benzol. Nach dem Erhitzen zerfielen die Kristalle zu einem weißen Pulver. Aus einer Lösung des Ag ClO_4 in Toluol, in dem es noch etwas mehr löslich ist als in Benzol, konnten keine Kristalle mit

Kristalltoluol erhalten werden, sondern es hinterblieb ein weißes Pulver, welches beim Titrieren den richtigen Silberwert für Ag ClO^4 ergab.

Zur Darstellung des Tetra-iso-amylammoniumjodids wurden die Versuche von *A. W. Hofmann*[1]) wiederholt. Äquivalente Mengen von Tri-iso-amylammin und Iso-Amyljodid wurden im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 140 -150° erhitzt. Beide Körper wurden vorher sorgfältig destilliert und getrocknet. Obwohl Licht während des Versuchs möglichst ferngehalten wurde, nahm die Flüssigkeit im Rohr eine dunkle Farbe an. Nach 40 Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen, beim Erkalten wurde die ganze Masse fest. Sie wurde zunächst mit Äther gewaschen, um sie vom unveränderten Triamylammin und Amyljodid zu befreien. Der Rückstand wurde mehrere Male aus Benzol und Äther umkristallisiert. Hierbei stellte sich heraus, daß der Rückstand kein einheitlicher Körper war, sondern aus $N(C_5H_{11})_4 J$ und $NH(C_5H_{11})_3 J$ bestand. Die quantitative Trennung dieser beiden Körper durch fraktionierte Kristallisation bereitete einige Schwierigkeiten, obwohl die Löslichkeit des $NH(C_5H_{11})_3 J$ in Benzol bedeutend größer ist als die des $N(C_5H_{11})_4 J$. Die Ausbeute an reinem $N(C_5H_{11})_4 J$ betrug ungefähr 25% während ungefähr 50% $NH(C_5H_{11})_3.J$ entstanden. Die Bildung des $NH(C_5H_{11})_3.J$ ist nur dadurch zu erklären, daß sich aus dem Amyljodid HJ abspaltet und dieser mit der Base das trialkylierte Salz bildet. Beim Öffnen der Röhren war immer Druck vorhanden, welcher von dem beim Zerfall des Amyljodids in HJ und C_5H_{10} gasförmig bleibenden Amylens herrührt. Zu weit besseren Ausbeuten an $N(C_5H_{11})_4.J$ gelangt man, wenn man getrockneten Äther als Lösungsmittel benutzt und dann in zugeschmolzenen Röhren auf 100 -110° erhitzt. Auf diese Weise erhält man 75% Ausbeute an $N(C_5H_{11})_4.J$, während kein $NH(C_5H_{11})_3.J$ gebildet wird. Der Rest besteht aus Triamylamin und Amyljodid. Versucht man diese beiden Körper durch Destillation zu trennen, so geht anfangs sehr wenig Amyljodid über. Dann tritt aber Zersetzung ein und es hinterbleibt ein fester Rückstand, der sich sehr gut aus H_2O umkristallisieren läßt. Dieser Körper zeigt keinen Schmelzpunkt sondern zersetzt sich bei 320°. Die Konstitution wurde noch nicht untersucht. Das $N(C_5H_{11})_4.J$ läßt sich ebenfalls sehr gut aus Wasser umkristallisieren und fällt in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 132° aus. In Benzol und Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aceton und den beschriebenen Halogenkohlenwasserstoffen. Hier nimmt die Löslichkeit mit steigender

[1]) Lieb. Ann. 79. 24.

D.K. zu. Das $NH(C_5H_{11})_3.J$ wurde durch Umkristallisieren aus Benzol und Äther und Einstellen in Eis gereinigt. Es kristallisiert ebenfalls in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 105°.

Die Löslichkeit ist in allen Solventien größer als die des tetraalkylierten Salzes.

Der Jodgehalt dieser beiden Salze wurde durch Titration ermittelt und ergab für $N(C_5H_{11})_4.J$ einen Jodgehalt von 29,8 und 30,1% J, bei einem Sollwert von 29,9% J. Für das $NH(C_5H_{11})_3.J$ ergab die Analyse einen Jodwert von 35,8 und 35,5%, während der theoretische Wert 35,75% ist.

Da schon mehrfach Umsetzungen des $AgClO_4$ in Benzol beschrieben sind[1]), so wurde auch die Umsetzung des $AgClO_4$ mit $N(C_5H_{11})_4J$ in Benzol versucht. Beim Zusammengießen der beiden benzolischen Lösungen fiel momentan ein gelber Niederschlag von AgJ aus und in Lösung war $N(C_5H_{11})_4ClO_4$ vorhanden.

Durch nachstehenden Versuch in Tabelle V wurde festgestellt, daß diese Reaktion ebenso quantitativ verläuft, wie in Wasser. Hierbei konnten nur verdünnte Lösungen Verwendung finden, weil sonst, bei geringem Abkühlen auch $N(C_5H_{11})_4.ClO_4$ ausfiel.

Tabelle V.

Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen $AgClO_4$ und $N(C_5H_{11})_4.J$ in Benzol.

angew. Menge $AgClO_4$	angew. Menge $N(C_5H_{11})_4.J$	gef. Menge AgJ	ber. Menge AgJ
0,0536 g	0,1099 g	0,0608 g	0,0608 g
0,3338 g	0,6890 g	0,3783 g	0,3781 g

Aus dem Filtrat konnte durch Einengen und Versetzen mit Äther das gebildete $N(C_5H_{11})_4ClO_4$ gewonnen werden. Zwecks Reinigung kristallisiert man es am besten aus H_2O um. Es kristallisiert ebenfalls wie das Jodid in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 119°. Um durch Umsetzung von $AgClO_4$ mit $N(C_5H_{11})_4J$ größere Mengen von $N(C_5H_{11})_4ClO_4$ darzustellen, benutzt man vorteilhafter Alkohol als Lösungsmittel, da beide Komponenten hierin leichter löslich sind. Man löst äquivalente Mengen beider Körper für sich

[1]) *Gomberg* und *Cone. Lieb.* Annal. 370, 149, 160, 174, 190, 194. (1990).

in Alkohol und gießt die Lösungen am besten warm zusammen, rührt mit dem Glasstab um und filtriert vom ausgefallenen Ag J ab. Das Filtrat dampft man etwas ein und fällt das $N(C_5H_{11})_4 ClO_4$ mit H_2O aus. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen des Jodids.

Die Analyse erfolgte durch Bestimmung des ClO_4 nach der von *Arndt* und *Nachtwey*[1]) beschriebenen Methode mittels Kaliumacetat in absolutem Alkohol. Diese Methode führte auch hier zu guten Resultaten, wie Tabelle VI zeigt.

Tabelle VI.

Bestimmung des ClO_4 in $N(C_5H_{11})_4 . ClO_4$.

Angew. Substanz	gef. Menge K ClO_4	ber. Menge K ClO_4
0,3574 g	0,1244 g	0,1246 g
0,4132 g	0,1440 g	0,1441 g

Als weitere Salze des Tetraamylammoniums seien hier noch das Rhodanid und das Pikrat beschrieben. Da geeignete Salze zur einfachen Umsetzung nicht vorhanden waren, wurde aus dem Jodid durch Kochen mit Ag_2O zunächst eine wässrige Lösung des $N(C_5H_{11})_4.OH$ hergestellt. Zur Darstellung des $N(C_5H_{11})_4SCN$ wurde die vom Ag J abfiltrierte Lösung der Base mit einer wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoff bis zur Neutralisation versetzt und das ausgefallene Rhodanid durch Umkristallisieren aus Chloroform und Äther gereinigt. Aus H_2O ließ es sich nicht umkristallisieren, obwohl die Löslichkeit auch nur gering ist; es fiel immer als Schmiere aus. Aus Chloroform kristallisiert es in glänzenden Blättchen und besitzt einen Schmelzpunkt von 106°. Die Analysenresultate sind in Tabelle VII wiedergegeben.

Tabelle VII.

Bestimmung des SCN' in $N(C_5H_{11})_4 SCN$.

Angew. Substanz	gef. Menge Ag SCN	ber. Menge Ag SCN
0,2417 g	0,1125 g	0,1126 g
0,2643 g	0,1229 g	0,1232 g

[1]) Ber. 59, 446 (1926).

Zur Gewinnung der Rhodanwasserstoffsäure wurde eine genau abgewogene Menge NH_4SCN in H_2O gelöst, mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ versetzt und bis zum Verschwinden des NH_3 gekocht. Das überschüssige Barium wurde durch Einleiten von CO_2 ausgefällt und abfiltriert. Um aus dem in Lösung befindlichen $Ba(SCN)_2$ die freie Rhodanwasserstoffsäure zu gewinnen, wurde die dem Barium entsprechende Menge H_2SO_4 hinzugefügt und der entstandene Niederschlag von $BaSO_4$ abfiltriert. Auf diese Weise wurde eine etwa 6%ige Rhodanwasserstoffsäure erhalten.

Das Tetra-iso-amylammoniumpikrat wurde analog dem Rhodanid hergestellt. Um eine Verunreinigung des Pikrates durch Pikrinsäure zu vermeiden, wurde ein geringer Überschuß an Base hinzugegeben. Durch Umkristallisieren aus Chloroform und Äther wurde das Pikrat gereinigt und zeigte einen Schmelzpunkt von 90°. Aus Benzol und Wasser fällt es beim Abkühlen als Öl aus. Sonst ist die Löslichkeit ähnlich wie bei den oben beschriebenen tetraalkylierten Salzen. Es kristallisiert in gelben Nadeln.

Zur Darstellung des Dimethylpyronpikrates wurden äquivalente Mengen beider Komponeten in absoluten Alkohol gelöst, die Lösung etwas eingeengt und das Salz mit getrocknetem Äther gefällt. Nach öfterem Umkristallisieren aus Benzol und Äther zeigte es den Schmelzpunkt 103°. Das Dimethylpyronpikrat kristallisiert ebenfalls in gelben Nadeln, nur ist die Farbe etwas tiefer gelb als beim $N(C_5H_{11})_4$ Pikrat.

Das Tri- und Diisoamylammoniumpikrat wurde mir in liebenswürdiger Weise von Herrn cand. chem. *Birr* zur Verfügung gestellt. Sie kristallisieren ebenfalls in Nadeln. Die Farbe des $NH(C_5H_{11})_3$ Pikrat ist ungefähr so wie die des Dimethylpyronpikrats, während die Farbe des $NH_2(C_5H_{11})_2$ Pikrat noch tiefer gelb ist als diese.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden in geeichten Meßkolben zunächst Stammlösungen hergestellt, deren Normalität zwischen $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{1000}$ schwankte. Für die hohen Verdünnungen wurden diese Lösungen zuvor auf das 10—50 fache verdünnt. Die Zwischenstufen und auch teilweise höheren Verdünnungen wurden im Gefäß selbst hergestellt. Meistens wurde von den verdünntesten Lösungen zu konzentrierteren übergegangen. In einigen Fällen wurde auch durch Hinzufügen von Lösungsmittel weiter verdünnt. Vor jeder Meßreihe wurde die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels bestimmt.

Zunächst seien hier einige Meßresultate angeführt, die nur orientierenden Wert besitzen, da nur große Konzentrationen gemessen

werden konnten. Wie von *Gomberg* und *Cone*[1]) festgestellt wurde, löst sich das $AgClO_4$, das doch als starker binärer Elektrolyt angesprochen werden muß, in Benzol und läßt sich auch durch Nitrobenzol, in dem es unlöslich ist, nicht ausfällen. Es ist daher wohl von Interesse zu erfahren, ob dieses Salz in Benzol meßbare Leitfähigkeit besitzt. Die Werte sind in Tabelle VIII wiedergegeben. Da nun das $Ag\,ClO_4$ sehr hygroskopisch ist, bereitet das Herstellen der Lösungen einige Schwierigkeiten. Es wurde folgendermaßen verfahren: Das vorher im Trockenschrank vollkommen entwässerte und in einem gut verschlossenen braunen Wägeglas im Exsikkator aufbewahrte $AgClO_4$ wurde gewogen und dann möglichst schnell ein Teil davon in das vorher mit einer abgemessenen Menge Benzol gefüllte Leitfähigkeitsgefäß geschüttet. Aus der Gewichtsdifferenz des Wägeglases vor und nach dem Ausschütten, konnte die eingewogene Menge $Ag\,ClO_4$ bestimmt werden. Bei 25° war die Löslichkeit des $Ag\,ClO_4$ in Benzol zu gering, um die Leitfähigkeit feststellen zu können. Es wurde deshalb 72° gewählt.

Tabelle VIII.

$t = 72^0$ $Ag\,ClO_4$ in Benzol Mol. Gew. 207,34

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
1,21	1,06	604,3	0,08
2,35	1,33	26,07	0,0066
2,49	1,35	18,4	0,0046
3,86	1,45	2,089	0,0008

Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu, ebenfalls steigt sie mit der Zeit bei gleicher Temperatur. Der Temperaturkoeffizient beträgt 0,0053.

Bei den nun folgenden tetraalkylierten Ammoniumsalzen war die Löslichkeit bei 25° sehr gering, sodaß die Messungen ebenfalls bei 72° ausgeführt wurden. Beim $N(C_5H_{11})_4\,SCN$ war die Löslichkeit bei 25° jedoch so groß, daß hier auch Messungen ausgeführt werden konnten. In den nun folgenden Tabellen 9—12 sind die Werte für Tetra-iso-amylammonium-jodid, -perchlorat, -rhodanid und -Pikrat in Benzol bei 72° enthalten. Tabelle 11a enthält die Werte des $N(C_5H_{11})_4\,SCN$ bei 25°.

[1]) *Gomberg* und *Cone*. *Lieb.* Ann. 570, 160 (1909).

Tabelle IX.

$t = 72^0$ $N(C_5H_{11})_4J$ in Benzol Mol. Gew. 425.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
13,0	2,35	53,5	0,072
16,4	2,54	23,6	0,040
19,9	2,71	19,7	0,039
24,3	2,90	13,8	0,034
29,2	3,08	7,85	0,023
36,5	3,32	6,00	0,021
43,8	3,53	3,92	0,017

Tabelle X.

$t = 72^0$ $N(C_5H_{11})_4\ ClO_4$ in Benzol Mol. Gew. = 397,46.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
13,9	2,4	70,6	0,098
17,4	2,59	43,8	0,076
20,45	2,74	28,5	0,058
26,06	2,97	17,8	0,046
32,1	3,18	10,8	0,034
38,6	3,38	6,15	0,024
46,4	3,59	3,86	0,018

Tabelle XI.

$t = 72^0$ $N(C_5H_{11})_4SCN$ in Benzol Mol. Gew. 356.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
4,9	1,70	415,0	0,2063
6,16	1,83	291,0	0,1794
7,4	1,95	210,0	0,1555
9,25	2,10	115,7	0,1440
11,09	2,23	118,3	0,1310
13,8	2,40	85,5	0,1180
16,55	2,55	60,18	0,0995
20,7	2,75	42,3	0,0875
24,9	2,92	30,0	0,0748
31,02	3,14	18,0	0,0550
37,4	3,34	12,7	0,0475
51,6	3,72	7,98	0,0409
62,3	3,96	5,20	0,0324

Tabelle XIa.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4SCN$ in Benzol Mol. Gew. 356.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
15,8	2,51	21,36	0,0337
19,75	2,70	14,11	0,0278
23,7	2,87	9,71	0,0230
29,6	3,09	5,85	0,0173
35,6	3,29	3,69	0,0131

Tabelle XII.

$t = 72^0$. $N(C_5H_{11})_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$ in Benzol Mol. Gew. 526.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
40,25	3,43	35,4	0,14
48,25	3,64	21,8	0,105
60,4	3,92	11,8	0,071
72,4	4,14	7,04	0,051
91,4	4,50	4,13	0,038
108,7	4,77	2,52	0,027

In Figur I sind die λv-Kurven der Tabellen VIII—XII im λv-$\sqrt[3]{V}$ Koordinatensystem aufgetragen.

Während die Kurve des $Ag\,ClO_4$ sehr steil verläuft, tritt bei den tetraalkylierten Ammoniumsalzen ein allmähliches Abflachen der Kurve ein. Hier liegen die λv-Werte auch bedeutend höher als beim $Ag\,ClO_4$. Dieser Unterschied macht sich auch bemerkbar bei der Löslichkeit in den anderen hier beschriebenen Lösungsmitteln. In Benzol und Toluol ist die Löslichkeit des $Ag\,ClO_4$ am größten, während es sich in den Halogenkohlenwasserstoffen garnicht löst, wo doch die alkylierten Ammoniumsalze sehr gut löslich sind. Die Leitfähigkeitswerte (λv) der Tetra-iso-amylammoniumsalze nehmen in Benzol zu in der Reihenfolge Jodid-, Perchlorat-, Rhodanid-, Pikrat, doch kann man hieraus wohl keine Schlüsse auf die Jonenbeweglichkeit der einzelnen Jonen ziehen, da die Salze in diesen Konzentrationen assoziiert sind, denn die $\varkappa$-Werte nehmen mit der Zeit zu.

In Tabelle XIII und XIV sind noch die Ergebnisse der Messungen des $Ag\,ClO_4$ und des $N(C_5H_{11})_4$Pikrat in Toluol wieder-

gegeben. Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie in Benzol, nur sind die Werte etwas kleiner. Dieser Befund bestätigt die Messungen von *P. Walden* [1]). Diese Messungen wurden ebenfalls bei 72° ausgeführt, aus den beim Benzol angegebenen Gründen.

Tabelle XIII.

$t = 72^0$ $AgClO_4$ in Toluol. Mol. Gew. 207,34.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
1,1	1,0	560,0	0,06
1,4	1,1	115,0	0,017
1,7	1,2	35,1	0,0059
1,95	1,25	13,4	0.0026
2,2	1,3	6,38	0,0014

Tabelle XIV.

$t = 72^0$ $N(C_5H_{11})_4 . O . C_6H_2)_3 (NO_2)_3$ in Toluol Mol. Gew. 526.

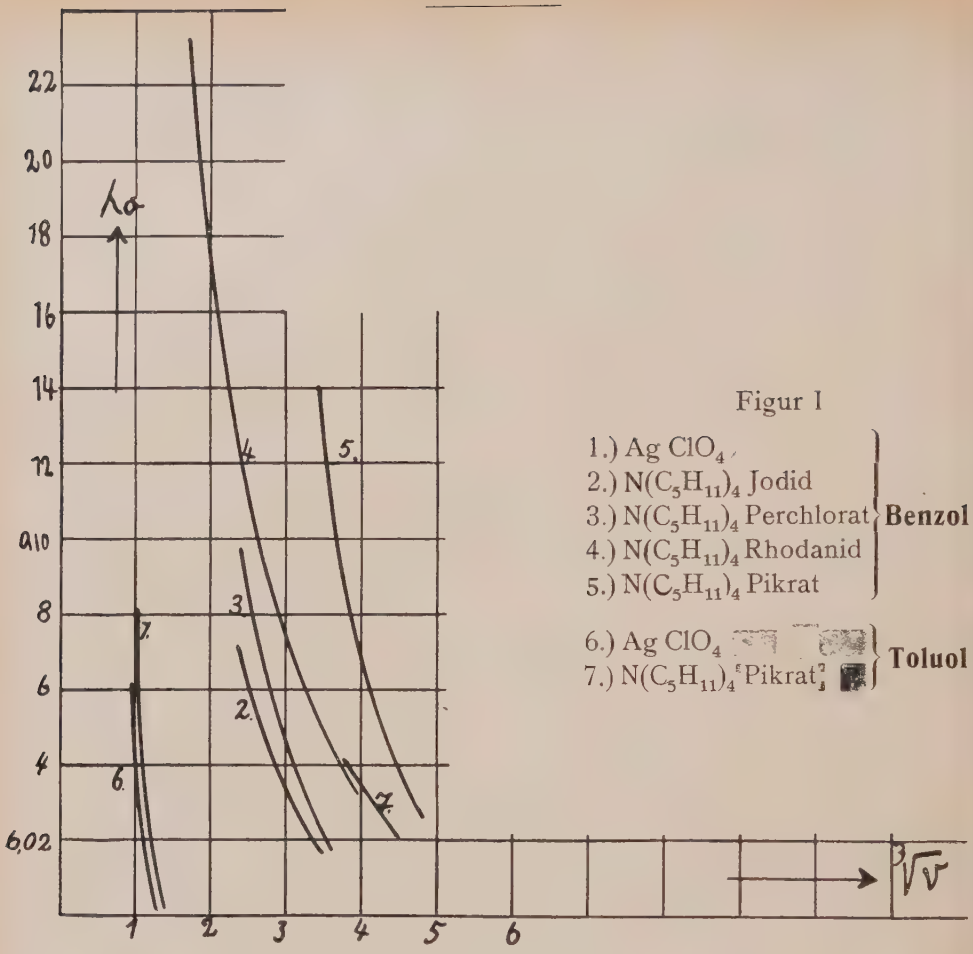
V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^7$	λv
55,4	3,8	7,05	0,039
69,25	4,17	4,10	0,028
83,2	4,45	2,65	0,022

Auch in Toluol wurde ein Ansteigen der $\varkappa$-Werte mit der Zeit beobachtet. Die λv-Kurven sind in Figur I verzeichnet.

Figur I.

In Tabelle XV und XVI sind die Resultate der Messungen des $N(C_5H_{11})_4$ Pikrat in Trichloräthylen und Pentachloräthan wiedergegeben. Die etwas größeren Dielektrizitätskonstanten machen sich durch höhere λv-Werte bemerkbar. Trotzdem die D. K. des Pentachloräthans etwas größer ist als die des Trichloräthylens, liegen die λv-Werte im letzteren doch höher. Dies wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß die Viskosität des Pentachloräthans ungefähr 4 mal so groß ist als die des Trichloräthylens.[2]) Der Verlauf der λv-Kurven in Figur II ist noch etwas flacher als in Figur I, doch konnten auch hier die Messungen noch nicht bis zum Minimum vorgetrieben werden. Im Trichloräthylen dürfte es jedoch ungefähr erreicht sein.

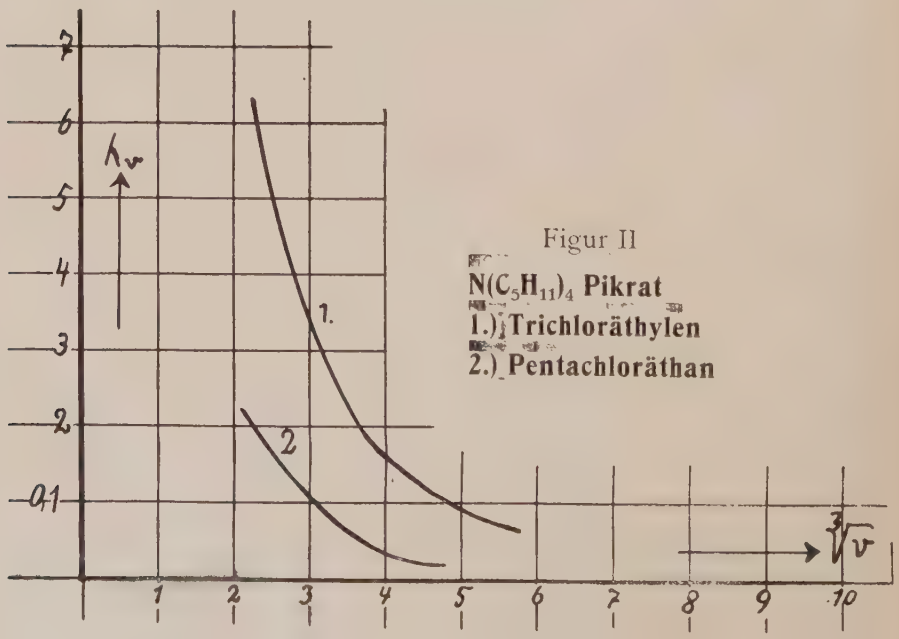
[1]) *P. Walden.* C. B. 1914 I., 218.
[2]) Zeitschrift für Elektrochem. 19, 589.



Figur I

1.) $AgClO_4$
2.) $N(C_5H_{11})_4$ Jodid
3.) $N(C_5H_{11})_4$ Perchlorat } **Benzol**
4.) $N(C_5H_{11})_4$ Rhodanid
5.) $N(C_5H_{11})_4$ Pikrat

6.) $AgClO_4$ } **Toluol**
7.) $N(C_5H_{11})_4$ Pikrat



Figur II

$N(C_5H_{11})_4$ Pikrat
1.) Trichloräthylen
2.) Pentachloräthan

Tabelle XV.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4$, O. $C_6H_2(NO_2)_3$ in Trichloräthylen D.K. = $3{,}42_1$.) Mol. Gew. 526.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λv
11,3	2,24	568,6	0,64
16,95	2,57	285,8	0,48
25,4	2,94	138,6	0,35
38,2	3,37	66,8	0,28
57,4	3,86	31,37	0,18
86,1	4,42	14,80	0,13
129,2	5,06	6,78	0,087
194,0	5,79	3,16	0,061

Tabelle XVI.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4$. O. $C_6H_2(NO_2)_3$ in Pentachloräthan D.K. = 3,76.[1]) Mol. Gew. 526.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λv
9,8	2,14	236,0	0,23
14,68	2,45	117,0	0,17
22,0	2,80	53,8	0,12
33,0	3,21	23,65	0,078
49,5	3,67	9,67	0,048
74,4	4,21	4,10	0,030
111,2	4,81	1,92	0,021

Die beiden letzten Lösungsmittel Dichloräthylen und Tetrachloräthan besitzen bereits sehr gute dissoziierende Kraft, so daß es möglich war, die Messungen bis in sehr hohe Verdünnungen vorzutreiben. In Tabelle XVII—XX sind zunächst orientierende Messungen des $N(C_5H_{11})_4$Pikrat und -Jodid wiedergegeben, um den Verlauf der λv-Kurve in größeren Konzentrationen zu zeigen. Das Minimum in der Leitfähigkeitskurve tritt hier deutlich hervor und liegt in Dichloräthylen bei ungefähr V = 50 Liter. In Tetrachloräthan ist bis ungefähr V = 6 Liter kein Minimum in der Leitfähigkeitskurve festzustellen, doch darf man in größeren Konzentrationen ein Ansteigen der λv-Werte vermuten.

[1]) *P. Walden* und *O. Werner*, Zeitschrift für phys. Chemie 111, 465—471.

Tabelle XVII.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4 . O . C_6H_2(NO_2)_3$ in Dichloräthylen. Siedep. 58—59°.
Mol. Gew. 526.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv
7,75	1,98	1140	8,83
11,62	2,27	738,0	8,58
17,43	2,59	475,0	8,28
26,15	2,97	307,7	8,05
39,22	3,40	202,2	7,93
58,84	3,89	136,9	8,06
88,26	4,45	95,2	8,38
132,4	5,1	64,6	8,55
198,6	5,83	45,7	9,08
297,9	6,68	33,2	9,90
446,8	7,65	24,8	11,08
670,1	8,75	18,8	12,62
1005,0	10,02	14,46	14,53
1508	11,47	11,2	16,87
2261	13,13	8,66	19,57
3392	15,03	6,74	22,86
5089	17,20	5,23	26,64
7634	19,69	4,03	30,77
11450	22,54	3,17	36,3

Tabelle XVIII.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4 . J$ in Dichloräthylen Siedep. 58—59°.
Mol. Gew. 425.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv	V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv
7,5	1,96	900,0	6,84	287,9	6,60	22,3	6,43
11,23	2,24	582,0	6,53	431,8	7,56	16,9	7,28
16,85	2,56	367,0	6,09	647,5	8.65	12,7	8,59
25.27	2,93	227,0	5,73	971,5	9,90	9,80	9,51
37,91	3,36	142,0	5,37	1457	11,34	7,63	11,1
56,87	3,84	91,3	5,19	2186	12,98	6,00	13,13
85,28	4,40	60,9	5,20	4917	17,0	3,81	18,73
128,0	5,04	42,2	5,38	7374	19,46	2,98	22,08
191,9	5,77	30,3	5,81	11060	22,28	2,34	25,89

Tabelle XIX.

$t = 25^0$ $N(C_5H_{11})_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$ in Tetrachloräthan D. K. 8,15[1])

Mol. Gew. 526.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv	V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv
5,97	1,8	625,0	3,74	153,2	5,36	32,0	4,90
7,47	1,96	522,0	3,90	229,8	6,13	22,4	5,15
8,96	2,08	445,0	3,99	343,8	7,01	15,7	5,40
13,45	2,38	308,0	4,14	516,9	8,03	11,2	5,79
20,17	2,72	210,5	4,25	775,4	9,19	8,34	6,51
30,26	3,12	143,0	4,33	1163	10,52	6,42	7,47
45,39	3,57	97,7	4,43	1745	12,04	4,84	8,45
68,08	4,08	67,2	4,58	2618	13,78	3,84	10,05
102,1	4,67	46,2	4,72	3926	15,77	2,99	11,74

Tabelle XX.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4.J$ in Tetrachloräthan. D. K. = 8.15[1])

Mol. Gew. 425.

V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv	V	$\sqrt[3]{V}$	$\varkappa . 10^6$	λv
7,36	1,95	483,0	3,56	283,0	6,56	18,26	5,17
11,04	2,23	332,5	3,67	424,4	7,52	13,56	5,76
16,56	2,55	225,9	3,74	636,5	8,60	10,14	6,45
24,84	2,92	152,5	3,79	954,8	9,85	7,41	7,06
37,26	3,34	103,6	3,86	1432	11,27	5,60	8,02
55,90	3,82	70,2	3,92	2148	12,90	4,26	9,16
83,84	4,38	48,71	4,08	3222	14,78	3,30	10,63
125,8	5,01	34,5	4,34	7250	19,35	1,79	12,98
188,6	5,74	25,0	4,72				

Wie die vorstehenden orientierenden Messungen zeigen, lassen sich in Dichloräthylen und Tetrachloräthan die Messungen noch sehr gut bis zu weit höheren Verdünnungen vortreiben. Da es nun von großem Interesse ist, zu wissen, ob in diesen beiden Lösungsmitteln die *Kohlrausch*'sche Quadratwurzelformel Gültigkeit besitzt, wurden exakte Messungen bis in höchste Verdünnungen ausgeführt. In den folgenden Tabellen sind diese

[1]) *P. Walden* und *O. Werner* Zeitschrift für phys. Chemie 111, 465–471.

Messungen wiedergegeben. Es bedeutet V die Verdünnung in Litern pro Mol, C die Konzentration in Molen pro Liter, $\varkappa$ und λ die spez. bzw. Molekularleitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. In Spalte 5 ist $\sqrt{C}$ zwecks bequemer Reproduzierbarkeit der für die Ermittelung von $\lambda\infty$ gezeichneten Kurven eingetragen und in den beiden letzten Spalten ist unter „Korr." der prozentuale Einfluß der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels auf die spez. Leitfähigkeit verzeichnet und unter „G" die Stammlösung, aus der die betreffende Konzentration hergestellt wurde. Die nun folgenden Messungen in Dichloräthylen wurden mit einer Fraktion ausgeführt, die zwischen 59 und 61° überging.

In Tabelle 25 ist noch eine Meßreihe wiedergegeben, die mit einer etwas niedriger siedenden Fraktion (58—59°) ausgeführt wurde. Hier sind die λv-Werte etwas kleiner, entsprechend der von *P. Walden* und *O. Werner*[1]) festgestellten Tatsache, daß die Dielektrizitätskonstanten der cis und trans Form sehr verschieden sind.

Tabelle XXI.

Tetra-iso-amylammoniumpikrat in Dichloräthylen D.K. = 7,5 t = 25°. $N(C_5H_{11})_4 . O.C_6H_2 (NO_2)_3$ Mol. Gew. 526. Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	$C . 10^6$	$\sqrt{C}$	Korr. in %	G.
415750	2,071	86,10	2,405	0,001551	4,1	b
338760	2,574	85,20	2,952	0,001718	3,3	b
287430	2,929	84,16	3,479	0,001856	2,9	b
250000	3,336	83,40	4,00	0,00200	2,55	c
223275	3,717	83,0	4,779	0,002116	2,3	b
196760	4,160	81,85	5,082	0,002254	2,0	a
187500	4,353	81,61	5,333	0,002309	1,95	c
184780	4,411	81,50	5,412	0,002326	1,9	b
163970	4,906	80,44	6,069	0,002470	1,7	a
159115	5,049	80,34	6,285	0,002507	1,68	b
126490	6,206	78,50	7,906	0,002812	1,37	a
125000	6,273	78,41	8,00	0,002828	1,35	c
85686	8,765	75,10	11,67	0,003416	0,97	a
69640	10,41	72,50	14,36	0,003789	0,82	a
62500	11,41	71,42	16,00	0,00400	0,75	c
61036	11,66	71,20	16,38	0,004047	0,73	a

[1]) *P. Walden* und *O. Werner* Zeitschrift für phys. Chemie 111, 465—471.

Tabelle XXII.

Tetra-iso-amylammoniumjolid in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4J$ Mol. Gew. 425. Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	C. 10^{-6}	$\sqrt{C}$	Korr. in %	G.
463880	1,907	88,46	2,156	0,001468	4,45	a
436980	1,992	87,01	2,880	0,001656	4,25	b
289460	2,835	83,90	3,455	0,001859	3,0	b
242980	3,399	82,58	4,022	0,002029	2,5	a
206170	3,906	80,52	4,850	0'002202	2,2	a
200510	4,015	80,50	5,103	0,002203	2,1	b
169350	4,637	78,53	5,905	0,002430	1,8	a
160150	4,841	77,53	6,244	0,002499	1,75	c
135830	5,582	75,82	7,362	0,002652	1,5	b
132840	5,632	74,64	7,545	0,002747	1,5	a
114130	6,381	72,83	8,762	0,002960	1,3	a
104920	6,807	71,42	9,531	0,003087	1,25	c
100980	7,008	70,77	9,903	0,003147	1,2	a
92015	7,576	69,70	10,87	0,003297	1,1	b
91118	7,607	69,51	10,98	0,003313	1,1	a
62310	10,44	65,09	16,09	0,004006	0,8	b
42220	14,15	59,73	23,68	0,004876	0,6	b

Tabelle XXIII.

Tetra-iso-amylammoniumrhodanid in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4SCN$. Mol. Gew. 356. Siedeg. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	C. 10^6	$\sqrt{C}$	Korr. in %	G.
453640	2,006	91,01	2,204	0,001485	4,25	b
417180	2,153	89,82	2,397	0,001548	4,0	a
333750	2,624	87,57	2,996	0,001731	3,2	a
291620	2,966	86,50	3,429	0,001852	2,86	c
237620	3,506	83,31	4,208	0,002051	2,4	b
222500	3,661	81,46	4,494	0,002120	2,3	a
201580	4,042	81,30	4,961	0,002227	2,0	b
165620	4,710	78,0	6,038	0,002457	1,8	c
156610	4,924	77,11	6,385	0,002527	1,7	b
148330	5,116	75,98	6,742	0,002596	1,65	a
129610	5,726	74,21	7,715	0,002778	1,48	b
123630	5,960	73,68	8,089	0,002844	1,4	a
111610	6,277	70,05	8,960	0,002993	1,35	b
103220	6,617	68,30	9,688	0,003113	1,28	a
98750	6,805	67,2	10,13	0,003182	1,25	b
67500	9,024	60,91	14,81	0,003849	0,94	a

Tabelle XXIV.

Tetra-iso-amylammoniumperchlorat in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4ClO_4$ Mol. Gew. 397,46 Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	C. 10^6	$\sqrt{C}$	Korr. in %	G.
328210	2,890	94,84	3,047	0,001746	2,7	a
304100	3,117	94,80	3,288	0,001813	2,5	b
226450	3,991	90,37	4,416	0,002101	1,97	a
202730	4,312	87,41	4,933	0,002221	1,82	b
147530	5,442	80,29	6,778	0,002604	1,45	a
135150	5,921	80,03	7,399	0,002720	1,33	b
98354	7,316	71,95	10,17	0,003189	1,1	a
90104	7,829	70,54	11,10	0,003331	1,0	b
65577	9,763	64,02	15,25	0,003905	0,88	a
60069	10,57	63,47	16,05	0,004080	0,8	b
43714	12,89	56,34	22,88	0,004783	0,65	a
40043	13,14	52,62	24,97	0,004881	0,64	b
29143	16,87	49,15	34,31	0,005858	0,5	a
26694	18,00	48,06	37,46	0,006121	0,47	b

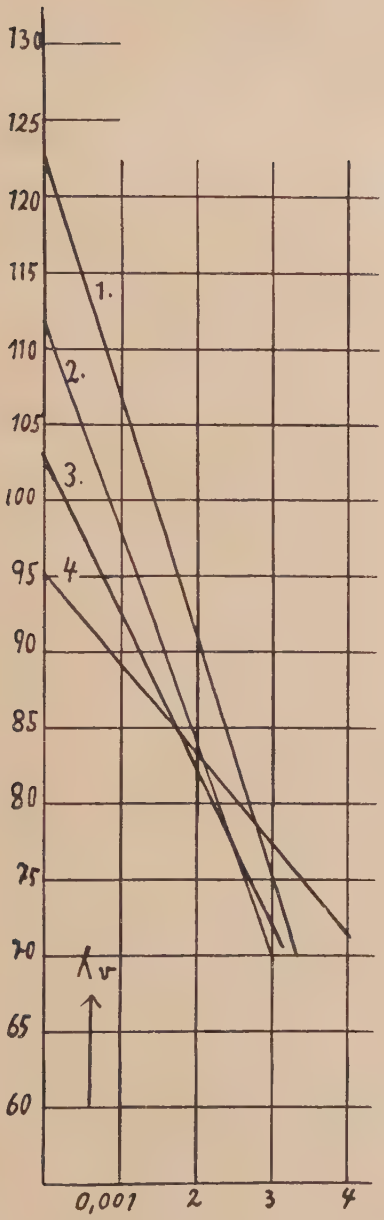
Tabelle XXV.

Tetra-iso-amylammoniumprikrat in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4 . O.C_6H_2(NO_2)_3$. Mol. Gew. 526. Siedep. 58 59°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	C. 10^6	$\sqrt{C}$	Korr. in %	G.
195540	3,379	66,07	5,114	0,002261	2,5	a
146660	4,271	62,64	6,818	0,002611	2,0	a
122200	4,937	60,33	8,183	0,002861	1,7	a
104570	5,526	57,79	9,563	0,003092	1,55	b
91502	6,156	56,33	10,93	0,003306	1,4	b
78430	6,922	54,29	12,75	0,003571	1,2	b
47058	10,17	47,86	21,25	0,004610	0,85	b
43998	10,65	46,85	22,79	0,004768	0,8	a
34220	13,03	44,60	29,22	0,005410	0,6	a

Die nächsten Tabellen enthalten die Meßresultate einiger nicht tetraalkylierter Ammoniumsalze in Dichloräthylen.



Figur III

Dichloräthylen

1.) $N(C_5H_{11})_4$ Perchlorat
2.) $N(C_5H_{11})_4$ Rhodanid
3.) $N(C_5H_{11})_4$ Jodid
4.) $N(C_5H_{11})_4$ Pikrat

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse des Dimethylpyronpikrats wiedergegeben, um das Verhalten eines Salzes mit anders gebautem Kation zum Vergleich zu haben.

Tabelle XXVI.

Tri-iso-amylammoniumpikrat in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $NH(C_5H_{11})_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Mol. Gew. 456. Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	$C\ 10^4$	$\sqrt{c}$	Korr. in %
950,88	2,556	0,243	10,52	0,03243	3,3
633,91	3,568	0,226	15,78	0,03972	2,5
422,61	5,053	0,214	23,66	0,04864	1,68
369,78	5,636	0,208	27,04	0,05200	1,5
316,96	6,468	0,205	31,55	0,05617	1,3
264,13	7,653	0,202	37,86	0,06153	1,1
211,3	9,415	0,199	47,33	0,06879	0,9

Tabelle XXVII.

Tri-iso-amylammoniumjodid in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $NH(C_5H_{11})_3.J$ Mol. Gew. 355 Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	$C . 10^4$	$\sqrt{c}$	Korr. in %
5104,3	1,727	0,882	1,959	0,0140	4,9
3828,2	2,148	0,822	2,612	0,01616	4,0
2552,1	3,136	0,800	3,918	0,01979	2,7
1254,5	3,200	0,401	7,971	0,02823	2,6
940,8	3,794	0,357	10,63	0,03260	2,2
627,2	4,753	0,295	15,94	0,03993	1,8
548,8	5,357	0,294	18,22	0,04269	1,6
392,0	7,357	0,288	25,51	0,05051	1,15
313,6	9,158	0,287	31,89	0,05647	0,9
125,46	23,88	0,299	79,70	0,08928	0,4
94,08	32,72	0,308	106,3	0,1031	—
62,72	52,17	0,327	159,4	0,1263	—

Tabelle XXVIII.

Di-iso-amylammoniumpikrat in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $NH_2(C_5H_{11})_2\,O.\,C_6H_2(NO_2)_3$. Mol. Gew. 386. Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa . 10^7$	λv	C. 10^4	$\sqrt{c}$	Korr. in %
336,63	1,772	0,0597	29,71	0,05450	4,8
280,53	1,999	0,0561	35,65	0,05971	4,3
201,40	2,390	0,0481	49,74	0,07053	3,5
142,81	2,670	0,0381	70,02	0,08368	3,2
125,25	2,939	0,0368	79,84	0,08935	2,9
107,35	3,342	0,0358	93,15	0,09651	2,5
89,64	3,904	0,0349	111,8	0,1057	2,2
71,57	4,662	0,0334	139,7	0,1182	2,0

Tabelle XXIX.

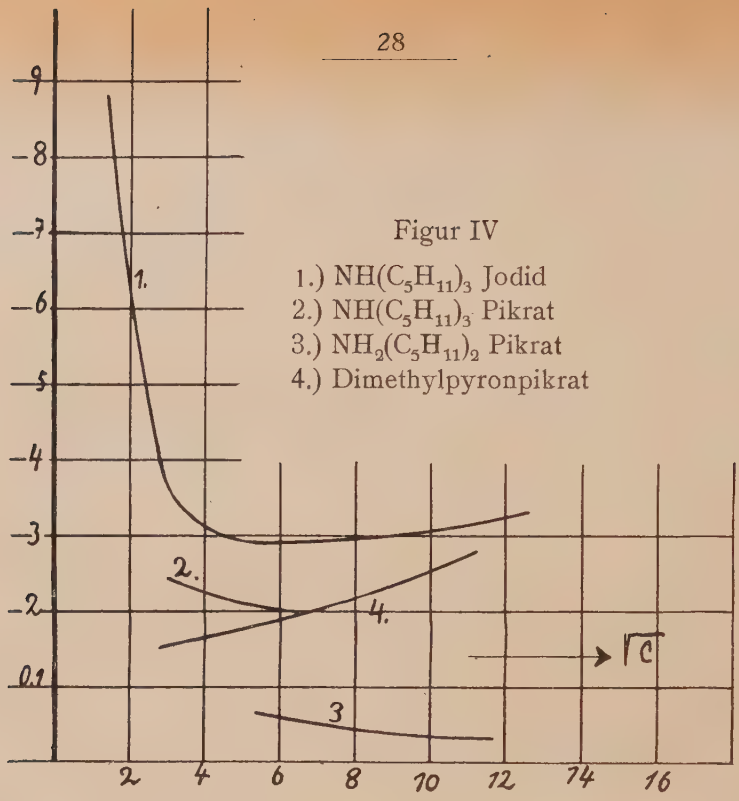
Dimethylpyronpikrat in Dichloräthylen.

$t = 25^0$. $C_5H_4O_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Mol. Gew. 353 Siedep. 59—61°.

V	$\varkappa\ 10^7$	λv	C. 10^4	$\sqrt{c}$	Korr. in %
1086,2	1,431	0,155	9,207	0,03034	6,5
724,1	2,273	0,165	13,81	0,03716	3,6
543,07	3,082	0,167	18,41	0,04291	2,7
362,05	4,759	0,172	27,62	0,05255	1,75
316,8	5,685	0,180	31,57	0,05618	1,47
271,54	7,094	0,193	36,83	0,06069	1,2
226,28	9,189	0,208	44,19	0,06648	0,9
181,2	11,86	0,215	55,24	0,07432	0,7
158,52	14,60	0,232	63,08	0,07943	0,58
79,26	35,33	0,280	126,2	0,1123	—
39,83	80,58	0,321	251,1	0,1854	—

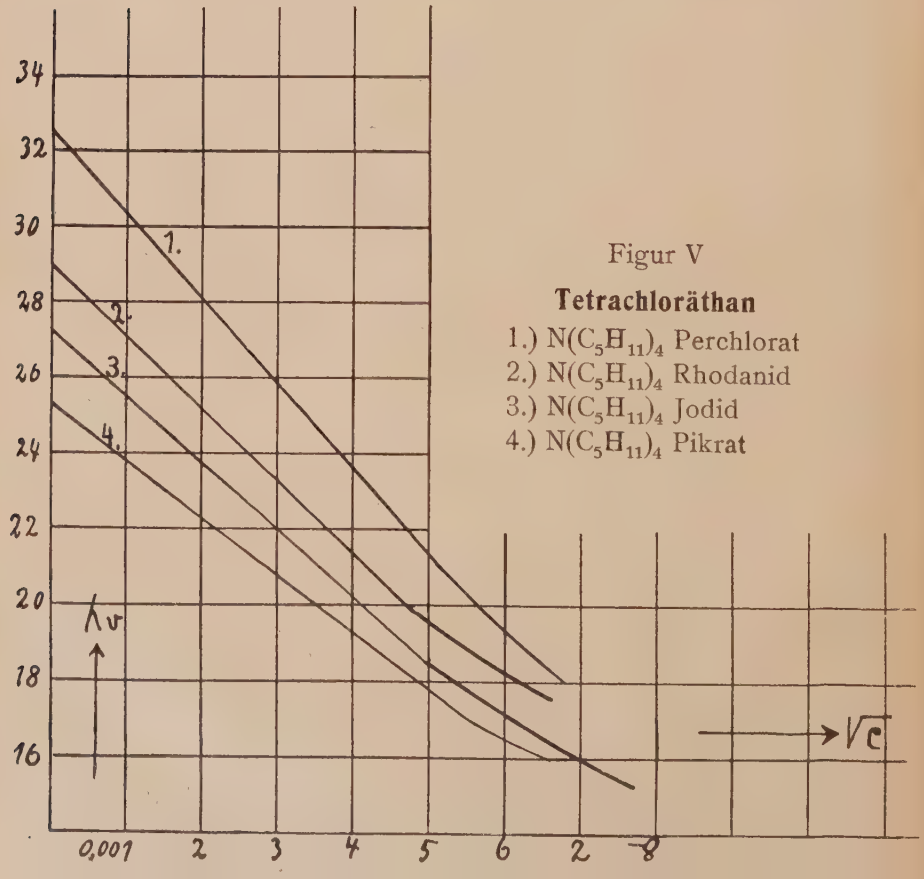
Die Kurven der Tabellen 26—29 sind in Figur 4 im λv-$\sqrt{c}$ Koordinatensystem eingezeichnet. Bei allen vier Salzen nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit zu.

Die Tabellen 30—33 enthalten die Messungen der vier tetraalkyllierten Salze in Tetrachloräthan. Wegen der ziemlich großen inneren Reibung konnten hier die Messungen nur bis ungefähr V 100000 vorgetrieben werden. Der gradlinige Verlauf



Figur IV

1.) $NH(C_5H_{11})_3$ Jodid
2.) $NH(C_5H_{11})_3$ Pikrat
3.) $NH_2(C_5H_{11})_2$ Pikrat
4.) Dimethylpyronpikrat



Figur V

Tetrachloräthan

1.) $N(C_5H_{11})_4$ Perchlorat
2.) $N(C_5H_{11})_4$ Rhodanid
3.) $N(C_5H_{11})_4$ Jodid
4.) $N(C_5H_{11})_4$ Pikrat

der Kurve beginnt hier bei ungefähr V 40000. Die für $\lambda\infty$ extrapolierten Werte steigen auch in Tetrachloräthan in der Reihenfolge — Pikrat — Jodid — Rhodanid — Perchlorat. Die Eigenleitfähigkeit des Tetrachloräthan war unmeßbar klein und wurde unberücksichtigt gelassen.

Tabelle XXX.

Tetra-iso-amylammoniumpikrat in Tetrachloräthan.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4.O.C_6H_2.(NO_2)_3$. Mol. Gew. 526.

V	$\varkappa\ 10^7$	λv	C. 10^6	$\sqrt{c}$	Korr. in %
84928	2,357	20,02	11,77	0,003431	a
82188	2,421	19,90	12,17	0,003488	b
75143	2,616	19,66	13,31	0,003648	a
71230	2,744	19,55	14,04	0,003747	b
67805	2,854	19,35	14,75	0,003849	a
62099	3,060	19,00	16,10	0,004013	a
57532	3,287	18,91	17,38	0,004169	b
57115	3,295	18,82	17,51	0,004184	a
49313	3,723	18,36	20,28	0,004503	c
43843	4,119	18,06	22,81	0,004776	a
32875	5,168	16,99	30,42	0,005515	c
26300	6,231	16,38	38,05	0,006168	c
22870	7,011	16,03	43,73	0,006613	c

Tabelle XXXI.

Tetra-iso-amylammoniumjodid in Tetrachloräthan.

$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4.J$. Mol. Gew. 425.

V	$\varkappa\ 10^7$	λv	C 10^6	$\sqrt{c}$	G.
77057	2,715	20,93	12,98	0,003602	b
75713	2,760	20,90	13,21	0,003634	a
63094	3,202	20,20	15,85	0,003981	b
62239	3,255	20,23	16,07	0,004008	a
55523	3,542	19,67	18,01	0,004224	b
52158	3,751	19,56	19,18	0,004379	a
40380	4,622	18,66	24,74	0,004976	b
40010	4,640	18,55	24,99	0,004999	a
28603	6,042	17,28	34,96	0,005913	b
27662	6,220	17,20	36,15	0,006013	a
25238	6,667	16,82	39,62	0,006295	b
17782	8,65	15,34	56,24	0,007499	a
16825	9,077	15,27	59,43	0,007709	b
15312	9,76	14.95	65,31	0,008081	a

Tabelle XXXII.

Tetra-iso-amylammoniumrhodanid in Tetrachloräthan.
$t = 25^0$. $N(C_5H_{11})_4SCN$ Mol. Gew. 356.

V	$\varkappa 10^7$	λv	C 10^6	$\sqrt{c}$	G.
75424	2,920	22,0	13,26	0,003641	a
65367	3,288	21,49	15,30	0,003911	a
63356	3,361	21,25	15,78	0,003973	b
58184	3,615	21,03	17,19	0,004146	a
52796	3,901	20,60	18,94	0,004352	b
48607	4,168	20,26	20,57	0,004536	a
45254	4,409	19,95	22,10	0,004701	a
35189	5,427	19,1	28,41	0,005330	a
33186	5,670	18,81	30,13	0,005489	b
30169	6,140	18,53	33,13	0,005756	a
26399	6,811	17,98	37,88	0,006155	a
24136	7,391	17,82	41,43	0,006437	a
23130	7,63	17,61	43,23	0,006575	b

Tabelle XXXIII.

Tetra-iso-amylammoniumperchlorat in Tetrachloräthan.
$= 25^0$. $N(C_5H_{11})_4 \cdot ClO_4$ Mol. Gew. 397,46

V	$\varkappa 10^7$	λv	C. 10^6	$\sqrt{c}$	G.
105600	2,434	25,70	9,47	0,003077	b
88094	2,828	24,91	11,35	0,003369	a
62924	3,755	23,63	15,89	0,003986	b
56631	4,049	22,93	17,66	0,004202	a
48942	4,579	22,41	20,43	0,004520	b
46144	4,730	21,83	21,67	0,004655	a
41950	5,129	21,52	23,84	0,004882	b
39154	5,368	21,00	25,54	0,005054	a
30414	6,466	19,67	32,88	0,005734	a
25170	7,462	18,78	39,73	0,006303	a
21674	8,332	18,06	46,14	0,006792	a
13622	11,48	15,64	73,41	0,008568	a

Die Kurven der Tabellen XXX—XXXIII sind in Figur 5 im $\lambda v - \sqrt{c}$ Koordinatensystem eingetragen.

Viskositäts- und Dichtemessungen.

Da für das Dichloräthylen[1]) bisher nur Viskositäts- und Dichtemessungen der beiden reinen cis- und trans-Formen vorliegen, so war es für die Auswertung der Messungen erforderlich, diese Konstanten des verwendeten Dichloräthylen vom Siedepunkt 59—61° zu bestimmen. Für die Viskositätsmessungen fanden zwei Viskosimeter mit verschiedenen Konstanten Verwendung. Als Eichflüssigkeiten dienten Toluol und Leitfähigkeitswasser. Die Konstanten dieser beiden Medien wurden der Arbeit von *P. Walden, Uhlich, Busch*[2]) entnommen. Die Dichtemessungen wurden mit einem Pyknometer von 20 ccm Inhalt ausgeführt. Die Wägungen wurden auf den luftleeren Raum bezogen. Es ergaben sich folgende Werte für Dichloräthylen: $d^{25}/_4 = 1{,}2736$. $\eta_{25} = 0{,}004365$. Ebenfalls wurden die Konstanten des Tetrachloräthan bestimmt. Die *Hertz*'schen[1]) und *Timmermann*'schen[3]) Werte sind in Klammern hinzugefügt, sie zeigen geringe Unterschiede von den hier gefundenen Werten.

Tetrachloräthan $d^{25}/_4 = 1{,}5924$ (1,5881[1]) 1,5866[3]);
$\eta_{25} = 0{,}1612$ (0,01616[1]).

Farbe der untersuchten Salze.

Betrachtet man die Farbe der untersuchten Pikrate zunächst im festen Zustande, so war das $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat und das Dimethylpyronpikrat ungefähr gleich und am hellsten gelb gefärbt. Die beiden $NH(C_5H_{11})_3$- und $NH_2(C_5H_{11})_2$-Pikrat waren dunkler gefärbt und zwar war das Dialkylierte am tiefsten gelb gefärbt. Im gelösten Zustande ist das Umgekehrte der Fall. Das $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat war in konzentrierten Lösungen von Dichloräthylen braungelb gefärbt, mit der Verdünnung geht die Farbe in rein gelb über und verblaßt allmählich. Bei $V \sim 100000$ war die Lösung fast farblos. Das Tri- und Dialkylierte Pikrat sind weniger stark gefärbt und zwar ist die gelbe Färbung beim letzteren am schwächsten. Das Dimethylpyronpikrat unterscheidet sich in der Farbe sehr von den Ammoniumsalzen.

Selbst in sehr konzentrierten Lösungen ist es nur schwach gelb gefärbt und bei $V \sim 1000$ ist die Lösung schon fast farblos. Dies ist wohl auf Solvolyse zurückzuführen. Wie *P. Walden*[4]) nachgewiesen hat, ist dieses Salz in Benzol und anderen Medien stark gespalten. Die anderen untersuchten Salze sind in festem Zustande alle farblos, jedoch macht sich bei dem $N(C_5H_{11})_4J$ und $NH(C_5H_{11})_3 \cdot J$ im Dichloräthylen ein Unterschied in der Farbe

[1]) *W. Hertz*, Zeitschrift für Elektrochemie 19, 589.
[2]) Zeitschrift für phys. Chemie 123, 454.
[3]) *Timmermanns* Journ. de Chim. physique 23, 747—87, 1926. Brüssel.
[4]) *P. Walden:* Elektrochemie nichtw. Lösungen S. 422.

bemerkbar. Das $N(C_5H_{11})_4.J$ ist hier gelbbraun gefärbt und wird erst bei V ~ 100000 farblos, das trialkylierte Jodid ist auch in großen Konzentrationen farblos. In Benzol und Toluol gelöst ist das $N(C_5H_{11})_4.J$ auch farblos. Im Trichloräthylen und Pentachloräthan tritt schon leichte Gelbfärbung der Lösung ein. Die Farbe ist wohl auf die Bildung von komplexen Jonen zurückzuführen, denn das J-Jon wie auch das $N(C_5H_{11})_4$-Jon muß man wohl doch als farblos betrachten.

Theoretischer Teil.

Schon mehrfach ist gezeigt worden, daß das Quadratwurzelgesetz von *Kohlrausch* auch in nichtwässrigen Lösungen Gültigkeit besitzt. Die Verdünnungen, in denen die Gültigkeit eintritt, hängen jedoch sehr von der Größe der Dielektrizitätskonstante ab. Bei dem Gültigkeitsbeweis handelte es sich bis jetzt meist um Lösungsmittel, deren D.K.D.K. größer als 10 waren. In den nächsten Tabellen soll erläutert werden, wie weit die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in Dichloräthylen (D.K. 7,5) und Tetrachloräthan (D.K. 8,15) zutrifft. Es werden gemessene λv-Werte mit solchen verglichen werden, die nach der Formel $\lambda v = \lambda\infty - a\sqrt{c}$ berechnet sind.

Gewählt wurden die Salze $N(C_5H_{11})_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$ und $N(C_6H_{11})_4SCN$.

Tabelle XXXIV.

Prüfung der Quadratwurzelformel in Dichloräthylen.

$N(C_5H_{11})_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$					$N(C_5H_{11})_4SCN$.				
$V=\frac{1}{c}$	$\sqrt{c}$	λgef.	λber.	Diff	$V=\frac{1}{c}$	$\sqrt{c}$	λgef	λber.	Diff.
415750	0,001551	86,1	86,0	+ 0,1	453640	0,001485	91,0	90,8	+ 0.2
338760	0,001718	85,2	85,0	+ 0,2	417180	0,001548	89.8	89,9	− 0.1
287430	0,001865	84,1	84,1	0,0	333750	0,001731	87,6	87.4	+ 0,2
223275	0,002116	83,0	82,7	+ 0,3	237620	0,002051	83,3	82,9	+ 0,4
187500	0,002309	81,6	81.5	+ 0,1	148330	0,002596	76,0	75,3	+ 0,7
159115	0,002507	80,3	80,3	0,0	111610	0,002993	70.0	69,7	+ 0,3
125000	0,002828	78,4	78,5	− 0,1	103220	0,003113	68.3	68,1	+ 0.2
85686	0,003416	75,1	75,1	0,0	98750	0,003182	67,2	67,1	+ 0,1
69640	0.003789	72,5	72,9	− 0,4	67500	0,003849	60,9	57,8	+ 3,1
62500	0,00400	71,4	71,7	− 0,3					
		$\lambda\infty = 95,0$					$\lambda\infty = 111,5$		
		$a = 5831$					$a = 13948$		

Tabelle XXXV.

Prüfung des Quadratwurzelgesetzes in Tetrachloräthan.

$N(C_5H_{11})_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$ $N(C_5H_{11})_4SCN$

$V=\frac{1}{c}$	$\sqrt{c}$	λ gef.	λ ber.	Diff.	$V=\frac{1}{c}$	$\sqrt{c}$	λ gef.	λ ber.	Diff.
84928	0,003431	20,0	20,0	0,0	75424	0,003641	22,0	22,0	0,0
75143	0,003648	19,8	19,7	+ 0,1	65367	0,003911	21,5	21,5	0,0
67805	0,003849	19,4	19,4	0,0	58184	0,004146	21,0	21,0	0,0
62099	0,004013	19,0	19,1	− 0,1	52796	0,004352	20,6	20,6	0,0
57532	0,004169	18,9	18,9	0,0	45254	0,004701	20,0	20,0	0,0
49313	0,004503	18,4	18,4	0,0	35189	0,005330	19,1	18,8	+ 0,3
43843	0,004776	18,0	18,0	0,0	30169	0,005756	18,5	17,9	+ 0,6
32875	0,005515	17,0	16,8	+ 0,2	26399	0,006155	18,0	17,2	+ 0,8
26300	0,006168	16,4	15,8	+ 0,6	24136	0,006437	17,8	16,6	+ 1,2
22870	0,006613	16,0	15,1	+ 0,9	23130	0,006575	17,6	16,3	+ 1,3

$\lambda\infty = 25{,}25$ $\lambda\infty = 29{,}0$

$a = 1529$ $a = 1924$

Wie man aus den Tabellen XXXIV und XXXV ersieht, besitzt das Quadratwurzelgesetz auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten, die kleiner als 10 sind, Gültigkeit. In Dichloräthylen beginnt die Gültigkeit bei $V \sim 90000$, während sie in Tetrachloräthan bereits bei $V \sim 40000$ beginnt.

Als weitere Extrapolationsgleichung sei noch die O.W.B. Regel in der von *P. Walden*[1]) angegebenen Form $\lambda\infty - \lambda v = dv = \frac{K}{\varepsilon . \eta . V^{1/2}}$ einer Prüfung unterzogen.

In dieser Gleichung ist ε = Dielektrizitätskonstante η = Viskosität. Die Konstante K beträgt nach *P. Walden* 65,7.

Tabelle XXXVI gibt die Prüfung der *Walden*'schen dv-Formel in Dichloräthylen wieder. Die λv-Werte bei den runden Konzentrationen sind nach der Quadratwurzelformel extrapoliert.

Für ε und η wurden die Werte 7,5 und 0,004365 eingesetzt.

---

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie 115, 81 (1921) und „Leitverm. der Lös." Teil III, S. 33—42.

Tabelle XXXVI.

Prüfung der dv-Formel in Dichloräthylen.

V	dv	λv	$\lambda\infty = \lambda v + dv$	dv	λv	$\lambda\infty = \lambda v + dv$
	$N(C_5H_{11})_4 . O.C_6H_2(NO_2)_3$			$N(C_5H_{11})_4$ SCN.		
500000	2,8	86,9	89,7	2,8	93,0	95,8
400000	3,2	85,8	89,0	3,2	89,5	92,7
300000	3,7	84,3	88,0	3,7	86,0	89,7
200000	4,5	82,0	86,5	4,5	80,4	84,9
100000	6,3	76,5	82,8	6,3	68,0	74,3
90000	6,7	75,2	81,9	6,7	65,0	71,7
∞	0	95,0		0	111,5	

Tabelle XXXVII.

Prüfung der dv-Formel in Tetrachloräthan.

V	dv	λv	$\lambda\infty = \lambda v + dv$	dv	λv	$\lambda\infty = \lambda v + dv$
	$N(C_5H_{11})_4 . O.C_6H_2(NO_2)_3$			$N(C_5H_{11})_4$ SCN		
100000	1,6	20,4	22,0	1,6	22,9	24,5
90000	1,7	20,1	21,8	1,7	22,5	24,2
80000	1,8	19,8	21,6	1,8	22,1	23,9
70000	1,9	19,5	21,4	1,9	21,7	23,6
60000	2,0	19,0	21,0	2,0	21,1	23,1
50000	2,2	18,4	20,6	2,2	20,4	22,6
40000	2,5	17,7	20,2	2,5	19,4	21,9
∞	0	25,25		0	29,0	

Wie man aus vorstehenden Tabellen ersieht, gehorchen die Tetraamylammoniumsalze in Dichloräthylen und Tetrachloräthan keineswegs der *Walden*'schen dv-Formel. Da diese Formel sonst für sogenannte „starke" Salze sehr befriedigende Werte ergibt, so kann man wohl annehmen, daß die vorstehenden Salze in diesen beiden Lösungsmitteln sich als „mittelstarke" bezw. „schwache" Salze verhalten. Ist dieses wirklich der Fall, so muß das *Ostwald*'sche Verdünnungsgesetz, das ja bei schwachen Salzen allgemein Gültigkeit besitzt, hier erfüllt werden. Zur Erläuterung diene Tabelle XXXVIII und XXXIX.

Tabelle XXXVIII.

Prüfung des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetzes in Dichloräthylen.

	$N(C_5H_{11})_4 . O . C_6H_2(NO_2)_3$		$N(C_5H_{11})_4 . J$	
V	λv	K. 10^6	λv	K. 10^6
∞	95,0	—	102,5	—
500000	86,9	18,9	89,6	12,1
400000	85,8	20,4	86,8	11,6
300000	84,3	22,7	84,5	12,8
200000	82,0	26,4	80,0	13,8
100000	76,5	32,8	70,2	14,9
90000	75,2	32,9	69,0	15,4
	$N(C_5H_{11})_4 SCN$		$N(C_5H_{11})_4 ClO_4$	
∞	111,5	—	123,0	—
500000	92,0	7,8	100,0	7,1
400000	90,0	8,2	97,8	7,7
300000	87,0	9,2	94,0	8,2
200000	81,0	9,6	87,3	8,6
100000	67,0	9,1	72,0	8,3
90000	66,0	9,5	69,7	8,2
		mittel 9,3		mittel 8,3

Tabelle XXXIX.

Prüfung des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetzes in Tetrachloräthan.

	$N(C_5H_{11})_4 . O . C_6H_2(NO_2)_3$		$N(C_5H_{11})_4 . J$	
V	λv	K. 10^6	λv	K. 10^6
∞	25,25	—	27,2	—
100000	20,4	33,9	21,6	30,6
90000	20,1	34,4	21,3	31,5
80000	19,8	35,4	21,0	32,6
70000	19,5	37,2	20,6	33,8
60000	19,0	38,3	20,0	34,2
50000	18,4	39,0	19,3	34.6
40000	17,7	41,0	18,5	36,0

	$N(C_5H_{11})_4 . SCN$		$N(C_5H_{11})_4 . COl_4$	
V	λv	K. 10^6	λv	K. 10^6
∞	29,0		32,5	
100000	22,9	29,6	25,4	28,0
90000	22,5	29,8	25,0	28,4
80000	22,1	30,7	24,5	28,8
70000	21,7	31,76	24,0	29,85
60000	21,1	32,13	23,4	30,86
50000	20,4	33,32	22,4	30,55
40000	19,4	33,80	21,3	31,13

Betrachtet man Tabelle 38 und 39, so erkennt man unschwer, daß das $N(C_5H_{11})_4ClO_4$ ziemlich gute Übereinstimmung der K-Werte zeigt, und zwar tritt sie am meisten in Dichloräthylen hervor. Bei den anderen Salzen nimmt die Übereinstimmung ab in der Reihenfolge Rhodanid — Jodid — Pikrat. Das Pikrat wäre also hier das „stärkste" Salz. Es muß also der Gültigkeit der *Walden*'schen dv-Formel am nächsten liegen. Ein Blick auf Tabelle 36 und 37 bestätigt dies. Weiter scheint die Stärke der Salze abhängig zu sein von der Größe der D.K., da die K-Werte in Tetrachloräthan ein stärkeres Ansteigen zeigen. Doch reicht das Material hier nicht aus, um allgemeine Schlüsse ziehen zu können.

Da nun die *Walden*'sche dv-Formel ein a von ungefähr 1000 bei 25° verlangt, müssen die Konstanten der Grenzgeraden in Dichloräthylen und Tetrachloräthan höhere Werte ergeben und zwar zunehmend in der Reihenfolge Pikrat — Jolid — Rhodanid — Perchlorat. Das Dichloräthylen erfordert wieder höhere Werte für a als das Tetrachloräthan. Die Tabellen 40 und 41 sollen dies veranschaulichen.

Tabelle XXXX.

Konstanten der Grenzgeraden in Dichloräthylen.

Salze	T	λ∞	a
$N(C_5H_{11})_4$ Pikrat	25°	95,0	5831
$N(C_5H_{11})_4$ Jodid	„	102,5	9767
$N(C_5H_{11})_4$ Rhodanid	„	111,5	13948
$N(C_5H_{11})_4$ Perchlorat	„	123,0	16029

Tabelle XXXXI.

Konstanten der Grenzgeraden in Tetrachloräthan.

Salze	T	$\lambda\infty$	a
$N(C_5H_{11})_4$ Pikrat	25°	25,25	1529
$N(C_5H_{11})_4$ Jodid	„	27,2	1744
$N(C_5H_{11})_4$ Rhodanid	„	29,0	1924
$N(C_5H_{11})_4$ Perchlorat	„	32,5	2225

Betrachtet man also die beiden Tabellen, so findet man das oben Gesagte vollkommen bestätigt. In diesen beiden Solventien erweist sich also das Quadratwurzelgesetz von *Kohlrausch* als der beste Weg zur Ermittlung von $\lambda\infty$.

Eine weitere sehr wichtige Frage ist der Zusammenhang zwischen Leitvermögen und Viskosität. Diese Frage ist hauptsächlich von *Walden*[1]) bearbeitet worden. Die Gesetzmässigkeit $\lambda\infty\,\eta\infty$ —k wird als *Walden*'sche Regel bezeichnet. Die Werte dieser Regel für Dichloräthylen und Tetrachloräthan sind in Tabelle XXXXII zusammengestellt.

Tabelle XXXXII.

Gültigkeit der *Walden*'schen Regel in Dichloräthylen und Tetrachloräthan.

	Dichloräthylen.			Tetrachloräthan.		
Salze.	$\lambda\infty$	$\eta\infty$	$\lambda\cdot\eta$	$\lambda\infty$	$\eta\infty$	$\lambda\cdot\eta$
$N(C_5H_{11})_4$ Pikrat	95,0	0,004365	0,414	25,25	0,01612	0,407
$N(C_5H_{11})_4$ Jodid	102,5	„	0,447	27,2	„	0,439
$N(C_5H_{11})_4$ Rhodanid	111,5	„	0,466	29,0	„	0,468
$N(C_5H_{11})_4$ Perchlorat	123,0	„	0,536	32,5	„	0,524

Betrachtet man Spalte 4 und 7 miteinander, so sieht man, daß die *Walden*'sche Regel auch hier Gültigkeit besitzt.

Wie von *Uhlich*[2]) ausführlich dargelegt ist, stellt die *Walden*'sche Regel wohl den sichersten Weg zur Berechnung der Ionenbeweglichkeiten dar. Da der Wert für das Pikration wohl am

[1]) *P. Walden,* Zeitschrift für phys. Chemie 55 und 245 ff., 1906. Zeitschrift für anorg. Chemie 113, 85, 113 (1920).

[2]) *Uhlich,* Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Jonen. Fortschritte der Chemie, Physik, phys. Chemie Bd. 18, Heft 10.

sichersten festliegt, so wurde er hier als Ausgangspunkt für die Berechnung gewählt. Als Wert für $l\eta$ wurde 0,270[1]) eingesetzt. Tabelle XXXXIII gibt die berechneten Werte wieder.

Tabelle XXXXIII.

Ionenbeweglichkeit bei 25° in Dichloräthylen und Tetrachloräthan.

	Dichloräthylen $\eta = 0{,}004364$		Tetrachloräthan $\eta = 001612$,	
Ionen	l	$l\eta$	l	$l\eta$
$N(C_5H_{11})_4$	33,15	0,145	8,50	0,136
Pikrat	61,85	0,270	16,75	0,270
Jodid	69,35	0,303	18,7	0,302
Rhodanid	78,35	0,342	20,5	0,331
Perchlorat	89,85	0,392	24,0	0,387

Die hier bezeichneten Werte für $l\eta$ zeigen sehr gute Übereinstimmung mit denen für Methylalkohol.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden Leitfähigkeitsmessungen in Benzol, Toluol, (bei 72°) Pentachloräthan, Trichloräthylen, Dichloräthylen und Tetrachloräthan (bei 25°) an folgenden Salzen ausgeführt: Silberperchlorat (nur Benzol, Toluol), Tetra-iso-amylammoniumpikrat, -Jodid, -Rhodanid, -perchlorat, Tri-iso-amylammoniumpikrat, -jodid, Di-iso-amylammoniumprikrat und Dimethylpyronpikrat (die letzten 4 Salze nur in Dichloräthylen).

2. Mit der von *Uhlich* verbesserten Meßmethodik wurden in Dichloräthylen und Tetrachloräthan bei 25° exakte Messungen bis in sehr hohe Verdünnungen (Dichloräthylen $V \backsim 450000$, Tetrachloräthan $V \backsim 100000$) ausgeführt.

3. Ebenfalls wurden Dichte- und Viskositätsmessungen an diesen beiden Lösungsmitteln ausgeführt.

4. Die Leitfähigkeitswerte sind in den Figuren 1—5 und den Tabellen 8—33 zusammengestellt. Das *Kohlrausch-Debye-Hückel*'sche Quadratwurzelgesetz besitzt in Dichloräthylen von ungefähr $V = 90000$ und in Tetrachloräthyn von ungefähr $V = 40000$ an Gültigkeit und wurde zur Extrapolation verwendet. Die *Walden*'sche dv-Formel liefert zu kleine Werte für $\lambda\infty$.

5. Die *Walden*'sche Regel $\lambda\infty\,\eta_1\infty = k$ führt in Dichloräthylen und Tetrachloräthan zu befriedigenden Resultaten.

6. Auf Grund dieser Regel wurden vom Pikration ausgehend, Jonenbeweglichkeiten in Dichloräthylen und Tetrachloräthan berechnet. —

[1]) *Uhlich*, Dasselbe Heft 10, S. 34—35.

Lebenslauf.

Am 23. März 1900 wurde ich, *Rudolf Hermann Gloy*, als Sohn des Hofbesitzers *Johannes Gloy* in Silzen (Schleswig-Holstein) geboren. Nach vierjährigem Besuch der Gemeindeschule kam ich Ostern 1910 in die Sexta der höheren Privatschule Hohenwestedt, 1915 in die Untersekunda der Realschule Itzehoe. Von 1916 ab besuchte ich die Oberealschule zu Neumünster, wo ich im Juni 1918 die Notreifeprüfung bestand und dann ins Heer eintrat. Im Dezember 1918 wurde ich aus dem Heeresdienst entlassen und widmete mich von Ostern 1919 ab dem Studium der Chemie in Kiel und seit Herbst 1920 in Rostock. Im Mai 1922 bestand ich das erste Verbandsexamen bei Herrn *Prof. Dr. Walden* und im Juni 1923 das zweite Verbandsexamen bei Herrn *Prof. Dr. Stoermer*. Am 1. Juli 1923 wurde ich von Herrn *Prof. Dr. Walden* als Volontärassistent der anorganischpharmazeutischen Abteilung eingestellt. Anfang W. S. 1923 wurde die Bearbeitung vorliegender Dissertation unternommen.

Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Preußen.

An dieser Stelle ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn *Prof. Dr. Walden* meinen ganz besonderen Dank auszusprechen für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat und für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhalten habe.